

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-083905

(43)Date of publication of application : 09.04.1991

(51)Int.Cl.

A01N 59/26

(21)Application number : 01-222478

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.08.1989

(72)Inventor : OMURA TAKUYA
KATO HIDEKI
KOMA HIROKI

(54) ANTIMICROBIAL AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain chemically and physiologically stable silver ion-containing phosphoric acid salt-based antimicrobial agent, capable of eluting an extremely slight amount of silver ion for a long time and usable as an antimicrobial composition when mixed with various binders or as an antimicrobial processed-form material.

CONSTITUTION: The subject antimicrobial agent containing a compound [e.g. $\text{Ag}0.01\text{H}0.95\text{Li}0.04\text{Zr}2(\text{PO}_4)_3$] expressed by the formula (A is alkali metal; M is Zr, Ti or Sn; (x), (y) and (z) are integer of ≤ 1 and $(x+y+z)=1$) as an active ingredient. The antimicrobial substance can exhibit antifungal and antimicrobial properties for a long time and since the antimicrobial agent is not changed in the structure, composition, color, etc., by heating at 800°C , ultraviolet irradiation, etc., even in a processed form material, it is free from restriction of formulation conditions in temperature, light, etc. The compound expressed by the formula is obtained by dipping a compound obtained by calcining mixture of Li_2CO_3 , CO_3 , ZrO_2 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ having (1:4:6) molar ratio at $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$ into an aqueous solution of inorganic acid, followed by dipping into an aqueous solution of silver ion.

$\text{Ag}_x\text{H}_y\text{A}_z\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-83905

⑬ Int. Cl.⁷
A 01 N 59/26

識別記号 庁内整理番号
7057-4H

⑭ 公開 平成3年(1991)4月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 抗菌剤

⑯ 特 願 平1-222478

⑰ 出 願 平1(1989)8月29日

⑱ 発 明 者 大 村 卓 也 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業株式会社研究所内
⑲ 発 明 者 加 藤 秀 樹 徳島県徳島市川内町中島575番地の1 東亜合成化学工業株式会社徳島工場内
⑳ 発 明 者 高 麗 寛 紀 徳島県徳島市南常三島町2-1 徳島大学工業短期大学部内
㉑ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

明 細 書

1. 発明の名称

抗菌剤

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 $A_xH_yA_zM_n(PO_4)_z$;

(Aはアルカリ金属、MはZr、Ti又はSn、

x、y及びzは、各々1未満の正数であり、

かつ $x + y + z = 1$ である。)

で示される化合物を有効成分とする抗菌剤。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 発明の目的

[産業上の利用分野]

本発明は、銀イオンを有する特殊なリン酸塩系化合物を有効成分とする抗菌剤に関するものであり、各種結合剤と混合した抗菌性組成物として、或は繊維、フィルム、紙及びプラスチック等の種々の担体に担持させて抗菌性成形加工物として使用することが可能なものである。

[従来技術]

銀イオンが抗菌性を有することは古くから知ら

れており、例えば硝酸銀の水溶液の形態で消毒剤や殺菌剤として広く利用されている。しかしながら、銀イオンは、人体にも有害であるため、使用方法、保存方法及び廃棄方法等において種々の制限があり、用途も限定されていた。

防かび及び抗菌性を発揮させるには、適用対象に対して微量の銀イオンを作用させれば十分であることが、近年明らかとなり、使用時に溶出させるための銀イオンを担体に担持させた、防かび及び抗菌性を具備する種々の抗菌剤が提案されている。

その一つとして、イオン交換樹脂又はキレート樹脂に銀イオンを担持させた抗菌剤があるが、これらの抗菌剤は熱及び光の曝露に対して不安定であり、長期間の安定性に欠けている。

また、他の抗菌剤として、吸着性を有する活性炭及び粘土鉱物等に銀イオンを担持させた抗菌剤があるが、活性炭を担体とする場合においては、溶解性の銀塩を物理的に吸着或は付着させているため、水分と接触させると銀イオンが急速に溶出

してしまい、微量の銀イオンを経常的に長時間溶出させることが困難である。又、モンモリロナイト、ゼオライト等の粘土鉱物を担体とし、粘土鉱物中のナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンと銀イオンをイオン交換させたものの場合においては、銀イオンはイオン交換平衡により担体から溶出するため、接触させる液体中の銀イオン濃度が極めて低い場合には急速に溶出してしまい、やはり銀イオンの溶出を長時間にわたり極微量に保持させることは困難である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の課題は、銀イオンによる防かび及び抗菌性を最大限に発揮させる材料を提供することにある。即ち、本発明は、銀イオンを極少量使用することにより、長時間防かび及び抗菌性を発揮させるために、化学的及び物理的に安定でありかつ防かび及び抗菌に必要な極微量の銀イオンの溶出を長時間持続させることができる材料を提供することを課題とする。

(ロ) 発明の構成

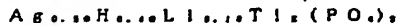
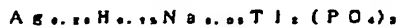
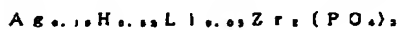
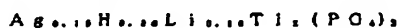
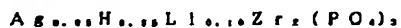
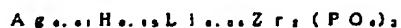
x 、 y 及び z は、各々 1 未満の正数であり、

かつ $x + y + z = 1$ である。))

で示される化合物である。これは空間群 $R\bar{3}c$ に属し、各構成イオンが 3 次元網目を作る化合物である。

上式における A はアルカリ金属であり、具体的には Li、Na 及び K 等の金属であり、M は Zr、Ti 又は Sn である。

上記のリン酸塩系化合物の具体例としては、以下のものがある。



〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、銀イオンを有する特殊なリン酸塩系化合物が、非常に優れた化学的及び物理的安定性を有し、かつ極微量の銀イオンを溶出させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は一般式



(A はアルカリ金属、M は Zr、Ti 又は Sn、

x 、 y 及び z は、各々 1 未満の正数であり、

かつ $x + y + z = 1$ である。)

で示される化合物を有効成分とする抗菌剤に関するものである。

以下、本発明に用いる化合物及びその使用方法について説明する。

○リン酸塩系化合物

本発明に用いられる化合物は、下記一般式 (1)



(A はアルカリ金属、M は Zr、Ti 又は Sn



上記のリン酸塩系化合物は、例えば以下のようにして得られる。

即ち、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 又は炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 等のアルカリ金属を含有する化合物、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 又は酸化チタン (TiO_2) 等の Zr、Ti 又は Sn を含有する化合物及びリン酸二水素アンモニウム ($NH_4H_2PO_4$) 等のリン酸基を含有する化合物をモル比で約 1 : 4 : 6 となるように混合したものを、1100~1400℃ で焼成することにより、一般式 $AM_z(PO_4)_z$ 、(A 及び M は上記と同じ) で示される化合物を得た後、これを室温~100℃ における硝酸、硫酸及び塩酸等の無機酸水溶液中に浸漬することにより、一般式 $H_{(1-x-y)}A_zM_z(PO_4)_z$ で示される化合物 (II) を得る。更にこれを適当な濃度で銀イオンを含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式 $Ag_xH_yA_zM_z(PO_4)_z$ で示される化合物 (I) を得る。

一般に、化合物 (I) における x 及び y の値は

大きい方が、高い防かび及び抗菌性を発揮させることができるので、化合物〔I〕における x の値は小さい方がよく、0.3未満の値とすることが好ましい。また、アルカリイオンとHイオンとのイオン交換反応の容易性から、下限は0.05以上とするのが好ましい。

x の値が、極めて小さい場合でも防かび及び抗菌性を発揮させることができるが、0.001未満であると長時間防かび及び抗菌性を発揮をさせることが困難となる恐れがあることと、経済性をも考慮すると、0.01以上かつ0.5以下の値とすることが好ましい。

又、 x の値は、必要とする特性及び使用条件等に応じて、水溶液における銀の濃度又はその水溶液に化合物〔II〕を浸漬する時間又は温度等を調整することにより、適宜調整することができる。

なお、 y の値は $(1-x-z)$ に等しい値であるので、上記のように x 及び z の値を好ましい範囲にすれば、 y の好ましい値は、0.2より大きく0.94以下の値と自から決定される。

包帯、魚網、カーテン、カーペット、下着類、エアフィルター等の繊維類；壁紙等の紙類；食品包装フィルム、医療用フィルム、合成皮革等の膜類；滅菌装置塗料、防腐塗料、防かび塗料等の塗料類；農業用土壌等の粉末類；シャンプー等の液状組成物。

〔作用〕

本発明の抗菌剤は、以下のように銀イオンとHイオンが関与する複合作用により、防かび及び抗菌性を発揮する。

まず、化合物〔I〕が水分と接触すると、銀イオンの極微量がイオン化して溶出する。防かび及び抗菌性を発揮させるのに必要な銀イオン濃度は、対象となるかび、菌の種類及び環境により異なるが、数 $\mu\text{g/l}$ ～数百 $\mu\text{g/l}$ の範囲とされている。本発明の抗菌剤においては、この溶出量を一般式における x 及び y の値を決めれば容易に制御できる。この理由は、化合物中における銀原子と酸素原子との結合において共有性が強いので、溶出を極微量にすることが可能となったものと考えられる。

この化合物は熱及び光の暴露に対して安定であり、800℃での加熱後であっても構造及び組成が全く変化せず、又紫外線の照射によっても何等変色しない。従って、各種成形加工物を得る際の加工条件において、従来の有機系の抗菌剤のように、加熱温度或は遮光条件等の制約がない。

この化合物の使用形態は、特に制限がなく、用途に応じて適宜他の成分と混合させたり、他の材料と複合させることができる。例えば、粉末、粉末含有分散液、粉末含有粒子、粉末含有塗料、粉末含有繊維、粉末含有紙、粉末含有フィルム及び粉末含有エアゾル等の種々の形態で用いることができ、更に必要に応じて、消臭剤、防炎剤、防蝕、肥料及び建材等の各種の添加剤或は材料と併用することもできる。

本発明の抗菌剤は、一般に銀イオンが有効に作用するかび及び菌類については如何なる用途に対しても防かび及び抗菌性を発揮するが、例えば、以下の用途に対して有効に用いることができる。

作業着、医療用着衣、医療用寝具、スポーツ着、

えられる。

又、化合物〔I〕におけるHイオンは、化合物内で酸素原子とのイオン結合によって存在し、水分との接触によってイオン平衡に達するまで容易に遊離させることができ、その結果、液性が酸性になり、酸に弱いかび及び菌の発生を抑制するのに効果がある。

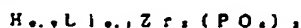
上記の複合作用は、ゼオライト等の粘土鉱物には見られない作用である。

〔参考例、実施例及び比較例〕

参考例

炭酸リチウム (Li_2CO_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 及びリン酸水素二アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) をモル比で 1 : 4 : 6 になるように仕込、十分に混合した後、1300℃で焼成し、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ の組成式を有する化合物を得た。

この化合物を粉砕した後、80℃の2N塩酸中に浸漬することにより、次式で示される化合物を得た。

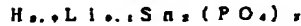


(以下 H Z P と略す)

又、酸化ジルコニウムに換えて酸化チタン及び酸化スズを使用した以外は上記と同様にして以下の化合物を得た。



(以下 H T P と略す)



(以下 H S P と略す)

これらの化合物を 1/100 N AgNO_3 水溶液に添加して室温で攪拌時間を種々変化させ、攪拌した。これらのスラリーを濾過した後、洗浄液中に原子吸光法で Ag イオンが検出されなくなるまで、残渣を純水で洗浄した。

濾液中の Ag イオン濃度を分析することにより、組成式と固体換算での Ag 重量%を求め、その結果を後記第 1 表に示す。

洗浄を終えた後、水を媒液として残渣を湿式粉碎し、ふるいを用いて粉砕物を分級し 1.0 μm 以下の微細粒子を採取した。更に微細粒子を 110 $^{\circ}\text{C}$ で一晚乾燥し、抗菌剤を得た。

<抗菌性の評価方法>

上記のようにして得た抗菌剤が有する抗菌力の評価は、以下の方法により行った。

即ち、これらの抗菌剤を後述する樹脂及び樹脂組成物に混入して成形体を作り、直径 20mm の被験ディスクとしたり、糸状の成形体により布を作り、これから試験片を作製した。

被験菌として以下のものを用いた。即ち、細菌としては、大腸菌、緑膿菌、黄色ブドウ球菌及び枯草菌を用い、酵母としては、キャディダ酵母及びサッカロミセス酵母、かびとしては、黒麹かび、グリオクラディウム、オウレオバシディウム及びクラドスヘボリウムを用いた。

培地としては、細菌においてはミュラーヒントン (Muller-Hinton) 培地を、又酵母及びかびにおいてはサブロー培地を使用した。

上記被験菌を生理食塩水に 10^6 個/ml になるように浮遊させたものを、上記培地にコンラージ棒で 0.1ml 分散させ、抗菌力の判定に際して、被験ディスクをその上に張り付け、細菌類の場合は 37

第 1 表

サンプル No.	粉末の 種類 ¹	固液比 (g/ml)	攪拌時間 (hr)	組 成		Ag の 重量%
				x	y	
1	H Z P	1/100	5	0.01	0.89	0.2
2	H Z P	1/300	24	0.50	0.40	10.3
3	H T P	1/100	7	0.02	0.78	0.5
4	H T P	1/300	40	0.40	0.40	10.1
5	H S P	1/100	12	0.01	0.89	0.2
6	H S P	1/300	48	0.40	0.50	7.6

¹ 1 H Z P: $\text{H}_{0.5}\text{Li}_{1.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
H T P: $\text{H}_{0.5}\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$
H S P: $\text{H}_{0.5}\text{Li}_{1.5}\text{Sn}_2(\text{PO}_4)_3$

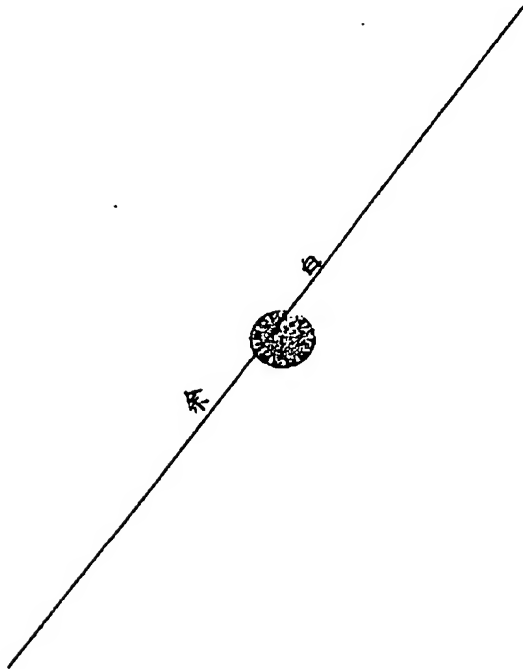
で 18 時間保持して培養後、又酵母及びかびの場合は 30 $^{\circ}\text{C}$ で 1 週間保持して培養後、阻止帯を形成するか否かを観察し、阻止帯を形成した場合に抗菌力があると判定した。

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 4

参考例で得たサンプル 1 ~ 6 の抗菌剤をフェノール/四塩化エタン (6 : 4) 混合溶剤中で測定した極限粘度 [η] 0.640 のポリエチレンテレフタレート乾燥チップ 100 部に対して各々 2 部になるように添加して 270 $^{\circ}\text{C}$ で熔融混合射出して直径 20mm、厚さ 3mm の成形体を作製した。これらの成形体について、上記抗菌性の評価方法に従い抗菌力の評価を行った (実施例 1 ~ 6)。

又、参考例で使用した Ag を担持させていない H Z P (サンプル No を P 1 とする)、H T P (サンプル No を P 2 とする) 及び H S P (サンプル No を P 3 とする) を用いて同様の方法で作製した成形体及び H Z P、H T P 及び H S P を添加せずに作製した成形体についても同様に抗菌力の評価を行った (比較例 1 ~ 4)。これらの結果を後記第

2表に示した。第2表から、本発明の抗菌剤を含む成形体は優れた抗菌性を有していることがわかる。



第2表

実施例	比較例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
サンプルNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
大腸菌	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
枯草菌	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
黄色ブドウ球菌	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
緑膿菌	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
カンディダ菌	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
サッカロミセス菌	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
黒カビ菌	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
グリセロールアクリル	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
オリーブオイル	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
クラリスポリウム	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

実施例7～12及び比較例5

アクリル系樹脂を43%含有するエマルジョン70wt%（以下%とあるのはwt%を表す）、二酸化チタン10%、4%のヒドロキシエチルセルロースを含有する水溶液10%、25%のデモールEP水溶液（花王石鹼型）8%及び水2%からなるアクリル樹脂系エマルジョン塗料100gに、参考例で得たサンプル1～6の抗菌剤を各々第3表に示したように添加し、攪拌した（実施例7～12）。又、未添加の塗料を調製した（比較例5）。

第3表に示した割合で抗菌剤を添加して得た各塗料を用いて、長さ150mm、幅70mm及び厚さ2mmのアルミ板に塗膜が均一になるように2回塗りし、室温で48時間放置して試験片を作製した。

この試験片より直径20mmの被験ディスクを切り出し、実施例1～6と同様にして抗菌力を評価し、その結果を前記第2表に示した。

なお、各実施例の塗料と比較例5の塗料とは、変色性、塗料及び塗膜外観、乾燥性及び硬化性等塗料としての性質において、相違はなかった。

第3表

	サンプルNo.	塗料100gに対する抗菌剤の添加量(g)
実施例7	1	2.0
実施例8	2	0.1
実施例9	3	1.0
実施例10	4	0.2
実施例11	5	2.0
実施例12	6	0.2
比較例5	—	—

これにより、本発明の抗菌剤を含有する塗料組成物は、優れた抗菌性を有していることがわかる。

実施例13～18

実施例7～12で作製した試験片をJIS-A1415に準じて、促進曝露試験装置を用いて500時間処理した後、各試験片より直径20mmの被験ディスクを切り出し、実施例1～6と同様にして抗菌力を評価した。結果は実施例7～12の場合と全く同様であった。

このことから、本発明の抗菌剤を含有する抗菌性組成物はきわめて長期に亘り抗菌性を発揮するものであることがわかる。

実施例19～24

参考例で作製したサンプル1～6の抗菌剤を、95%硫酸で測定した相対粘度 $[\eta]$ 2.3の6ナイロン乾燥チップに、各々2%の濃度となるように添加混合し、常法により溶融紡糸後延伸し120デニール/4フィラメントの6種の延伸糸を得た。次に該延伸糸を筒編し、精練した後、直径20mmの試験片を切り出し、実施例1～6の場合と同様に

して抗菌力を評価した。その結果、前記第2表に示したように、いずれの場合も阻止帯が形成された。

実施例25～30及び比較例6～8

参考例で作製したサンプル1～6の抗菌剤を用い、実施例19～24と同様にして得た延伸糸を筒編及び精練することにより筒編布を得た(実施例25～30)。

次に銀粒子及び銀担持活性炭及びA型ゼオライト(組成 $0.94\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.92\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$)250g当り、1/10%硝酸銀水溶液500mlを加え、室温で3時間攪拌して得られた銀型ゼオライト等の3種類の粉末を粉砕して分級した。得られた平均粒径は各々 $1.0\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ の微粉末であった。

これらの微粉末を用いて、実施例25～30と同様にして、筒編布を得た(比較例6、7、8)。

以上のようにして得られた筒編布を、直射日光が当たらず通気性が悪い屋外に2年間放置し、状態を観察した。その結果を第4表に示した。

第4表

	サンプルまたは粉末の種類	筒編布の状態
実施例25	1	変化なし
実施例26	2	変化なし
実施例27	3	変化なし
実施例28	4	変化なし
実施例29	5	変化なし
実施例30	6	変化なし
比較例6	銀粒子	カビ発生大
比較例7	銀担持活性炭	カビ発生大
比較例8	銀型ゼオライト	カビやや発生

更に実施例25～30及び比較例8で得た筒編布については、JIS-0217(105法)に準じて洗濯し、この洗濯を100回繰り返した後、筒編布から試験片を切り出し、実施例1～6と同様にして、抗菌力を評価した。その結果、実施例25～30で得た筒編布においては、阻止帯を形成したが、比較例8で得た筒編布においては、阻止帯を形成しなかった。

上記の結果から、本発明による抗菌剤を含有する成形加工物はきわめて長期に亘り抗菌力を保持することがわかる。

(ハ)発明の効果

本発明の抗菌剤は、化学的及び物理的に安定でありかつ防かび及び抗菌に必要な極微量の銀イオンの溶出を長時間持続させることができるため、極少量の銀イオンの使用で長期間防かび及び抗菌性を発揮する材料として極めて有用である。

特許出願人

東亜合成化学工業株式会社